

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

D1

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C22B 7/04, 1/08, C21B 3/04, A62D 3/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/29214 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. August 1997 (14.08.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT97/00021 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Februar 1997 (05.02.97) (30) Prioritätsdaten: A 233/96 8. Februar 1996 (08.02.96) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): "HOLDERBANK" FINANCIERE GLARUS AG [CH/CH]; Insel 14, CH-8750 Glarus (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EDLINGER, Alfred [AT/CH]; Chilemattweg 31, CH-5400 Baden (CH). RESCH, Heribert [AT/AT]; Pichlmayrgasse 1, A-8700 Leoben (AT). (74) Anwalt: HAFFNER, Thomas, M.; Schottengasse 3a, A-1014 Wien (AT).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, HU, MX, SI, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR THE SEPARATION OF COPPER AND HEAVY METALS FROM INCINERATED GARBAGE RESIDUE AND SLAG (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABTRENNEN VON KUPFER UND SCHWERMETALLEN AUS MÜLLVERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN UND -SCHLACKEN (57) Abstract In a process for the separation of copper and heavy metals from incinerated garbage residue and slag, the residue and slag from garbage incineration or pyrolysis is heated to over 650 °C under <u>reducing conditions</u> together with substances containing chlorine or chlorides, such as flue gas cleaning residues, CaCl ₂ from the soda production, cooking salt, organic solvents or electroplating sludge containing chlorine, whereupon Cu-chlorides and volatile heavy metal chlorides, such as PbCl ₂ or ZnCl ₂ , are drawn off in the gas phase. (57) Zusammenfassung In einem Verfahren zum Abtrennen von Kupfer und Schwermetallen aus Müllverbrennungsrückständen und -schlacken werden die Müllverbrennungs- bzw. Pyrolyserückstände und -schlacken gemeinsam mit chlor- bzw. chloridhaltigen Stoffen, wie Rauchgasreinigungsrückständen, CaCl ₂ aus der Sodaherstellung, Kochsalz, chlorhaltigen organischen Lösungsmitteln oder Galvanikschlamm unter reduzierenden Bedingungen auf über 650 °C erhitzt, worauf Cu-Chloride und flüchtige Schwermetallchloride, wie z.B. PbCl ₂ oder ZnCl ₂ in der Gasphase abgezogen werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zum Abtrennen von Kupfer und Schwermetallen aus Müll-
verbrennungsrückständen und -schlacken

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Abtrennen von
5 Kupfer und Schwermetallen aus Müllverbrennungsrückständen und
-schlacken.

Bei herkömmlichen Müllverbrennungsanlagen sowie Müllpyrolyse-
anlagen fallen Rückstände in Form von Pyrolyserückständen oder
10 Müllverbrennungsrückständen bzw. -schlacken an. Derartige
Schlacken sind in der Regel relativ sauer und je nach Provinienz
des Mülls und im besonderen bei Verwendung von gewerblichem Müll
sind derartige Schlacken zumeist stark mit Schwermetallen
verunreinigt. Eine unmittelbare Verwertung derartiger Schlacken
15 ohne mehr oder minder aufwendige Reinigung ist nur mit hohem
apparativen Aufwand möglich.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, derartig schwermetallhaltige
Müllverbrennungsrückstände für eine nachfolgende Aufarbeitung
20 geeignet zu machen, bei welcher beispielsweise im Zusammenhang
mit Stahlschlacken umweltkompatible hydraulische Bindemittel
oder andere Wertstoffe rückgewonnen werden können. Insbesondere
soll eine derartige für metallurgische Prozesse nicht un-
mittelbar geeignete Schlacke bzw. derartige Rückstände zu syn-
25 thetischer Hochofenschlacke mit hydraulischen Eigenschaften
sowie hochwertiger kohlenstoffgesättigter Eisenlegierung aufge-
arbeitet werden können. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das
erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß die Müll-
verbrennungs- bzw. Pyrolyserückstände und -schlacken gemeinsam
30 mit chlor- bzw. chloridhaltigen Stoffen, wie Rauchgasreinigungs-
rückständen, CaCl_2 aus der Sodaherstellung, Kochsalz, chlorhäl-
tigen organischen Lösungsmitteln oder Galvanikschlamm unter
reduzierenden Bedingungen auf über 650°C erhitzt werden, worauf
Cu-Chloride und flüchtige Schwermetallchloride, wie z.B. PbCl_2
35 oder ZnCl_2 in der Gasphase abgezogen werden. Dadurch, daß die
Müllverbrennungsrückstände und -schlacken bzw. Pyrolyserückstän-
de gemeinsam mit chlor- bzw. chloridhaltigen Stoffen geröstet

werden und bei dieser Röstung reduzierende Bedingungen eingehalten werden, gelingt es Schwermetalle in Form von flüchtigen Chloriden abzutrennen und über die Gasphase auszutragen. Die Gasphase kann in konventioneller Weise gereinigt werden, wobei Kupfer, Chlorid, Bleichlorid und Zinkchlorid in Filtern quantitativ zurückgehalten werden kann. Gleichzeitig erlaubt es ein derartiges Verfahren auch andere schwer entsorgbare Produkte, wie chlorhaltige organische Lösungsmittel sowie Rauchgasreinigungsrückstände oder Calciumchlorid aus der Sodaherstellung aufzuarbeiten, wobei insgesamt eine große Anzahl von Problemstoffen gleichzeitig entsorgt werden kann. Prinzipiell haben die genannten Schwermetallchloride bei tiefen Temperaturen einen relativ geringen Dampfdruck. Die Dampfdrucke relevanter Schwermetallchloride weise bei 600° C folgende Werte auf:

15

Komponente	Dampfdruck (bar)
CuCl_2 , $(\text{CuCl})_2$	0,005
PbCl_2	0,07
ZnCl_2	0,1

20

Um bei relativ tiefen Temperaturen eine sichere Verflüchtigung zu erreichen, muß eine entsprechende Absenkung des jeweiligen Partialdruckes beispielsweise unter Verwendung von Spülgas vorgenommen werden, oder aber unter zumindest teilweisem Vakuum gearbeitet werden. Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß bei Temperaturen zwischen 650° und 1400° C Spülgase, insbesondere heiße Verbrennungsabgase zum Austragen der flüchtigen Chloride, eingesetzt werden, wodurch eine hinreichende Verflüchtigung der Schwermetallchloride beobachtet wird. Alternativ oder zusätzlich zu der Verwendung eines derartigen Spülgases kann auch im teilweise evakuierten Schachtofen gearbeitet werden, oder aber Spülgas unter Unterdruck eingesetzt werden. Bei einem Druck von 1 bar und ohne Verwendung von Spülgas müßte die Chlorierung bei Temperaturen von etwa 1400° C, d.h. bei Schmelztemperatur, erfolgen.

25

30

35

Durch die erfindungsgemäße Maßnahme wird sichergestellt, daß eine hinreichend große Schwermetallabreicherung in herkömmlichen Schachttöfen mit Verbrennungsabgasen als Spülgas bereits bei Temperaturen von 850° C erzielt wird, wobei mit Vorzug so vorgegangen wird, daß die Erhitzung der Müllverbrennungsrückstände und -schlacken auf Temperaturen von etwa 850° C in einem Schachtofen oder einem Drehrohrofen vorgenommen wird.

Die Rückgewinnung der Schwermetalle aus der Gasphase kann in besonders einfacher Weise so erfolgen, daß die flüchtigen Schwermetallchloride enthaltende Gasphase über einen Filter geleitet wird und daß der schwermetallchloridhaltige Filterstaub in Wasser gelöst und/oder mit Fe-Schrott zementiert wird, worauf die Schwermetallchloride extrahiert und/oder die Schwermetalle durch fraktionierte Elektrolyse abgetrennt werden und/oder fraktioniert destilliert werden. Bei der Zementierung mit Eisenschrott werden die Schwermetalloxide reduziert und Eisenchlorid gebildet. Bei der fraktionierten Elektrolyse lassen sich Kupfer, Zinn, Nickel und andere Metalle gesondert und in hoher Reinheit abscheiden.

Um die entsprechenden Partialdrucke sicherzustellen und gleichzeitig reduzierende Bedingungen aufrecht zu erhalten, wird mit Vorteil so vorgegangen, daß die Erhitzung in einem Schachtofen im Gegenstrom mit Verbrennungsabgasen vorgenommen wird.

Eine wirtschaftlich besonders sinnvolle Weiterverarbeitung der entsprechend abgereicherten Müllverbrennungs- bzw. Pyrolyserückstände und -schlacken gelingt dann, wenn, wie es einer bevorzugten Weiterbildung entspricht, die erhitzten festen Rückstände in einer Menge von 10 bis 40 Gew.%, vorzugsweise etwa 20 Gew.%, mit flüssiger Stahlschlacke oder Kalkmergel zu einer Mischschlacke vermischt wird, wobei verbliebene verdampfende Schwermetalle, wie Pb und Zn aus der Gasphase abgetrennt und ggf. in der Mischschlacke gelöste Chloride, wie z.B. CaCl_2 unter Austreiben von Cl_2 oxidiert werden und die Mischschlacke über einem turbulenten Fe-Bad mit einem C-Gehalt zwischen 3 und 4

- Gew.% reduziert wird. Da die erhitzten Rückstände sauer reagieren, gelingt es bei einem Vermischen mit Stahlschlacke die sehr stark basische Stahlschlacke zumindest teilweise zu neutralisieren, wobei gleichzeitig die Viskosität absinkt. Durch die Mischungs- und Neutralisationswärme gelingt es, gegebenenfalls noch verbliebene Schwermetalle sicher zum Verdampfen zu bringen. Gleichzeitig wird aus der Stahlschlacke ein Eisenbad sedimentiert, und es wird mit Vorteil so vorgegangen, daß das turbulente Fe-Bad einer fraktionierten Reduktion zur Abtrennung von Ferro-Chrom-Legierung unterworfen wird. Dieses turbulente Eisenbad muß hierbei auf dem geforderten Kohlenstoffgehalt zwischen 3 und 4 Gew.% gehalten werden, um sicherzustellen, daß die gewünschte Reduktion stattfindet, wobei insgesamt beispielsweise aus etwa 0,4 t Röstschlacke und 1,6 t Stahlschlacke 1 t synthetische Hochofenschlacke und 0,9 t Roh-eisen gewonnen werden können. Um sicherzustellen, daß ein brauchbarer Zementzuschlagsstoff gebildet wird, müssen Chloride zuvor ausgetrieben werden.
- Mit besonderem Vorteil läßt sich somit das Verfahren zum reduzierenden Rösten von Müllverbrennungsrückständen und -schlacken mit einem entsprechenden Verfahren zur Herstellung von synthetischer Hochofenschlacke kombinieren, da das durch die geforderten Kohlenstoffgehalte im Eisenbad gebildete CO energetisch besonders gut genützt werden kann. Mit Vorteil wird hierfür so vorgegangen, daß das bei der Reduktion der Schlackenmischung durch den im Fe-Bad gelösten Kohlenstoff gebildete CO zur weiteren Verbrennung und Erhitzung der Mischschlacke bzw. der Rückstände herangezogen wird.
- Um die Qualität der synthetischen Hochofenschlackes weiter zu verbessern und besonders gute Zementzuschlagstoffe oder unmittelbar Zement herstellen zu können, wird mit Vorteil so vorgegangen, daß der flüssigen Mischschlacke Bauxit bzw. Al_2O_3 zugesetzt wird.

Wie bereits eingangs erwähnt, können die geforderten Partialdrücke für die flüchtigen Chloride entweder durch entsprechende Spülgasmengen oder aber durch Anwendung von unteratmosphärischem Druck eingestellt werden.

5

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Es wurde mit Müllschlacke mit nachfolgender Zusammensetzung

10

	Komponente	Anteil (%)
	SiO ₂	43
	CaO	13
15	Al ₂ O ₃	8,5
	Fe ₂ O ₃	10
	MgO	1,5
	Na ₂ O	3,5
	SO ₃	1
20	TiO ₂	1,5
	Cu	0,4
	Ni	0,04
	Cr	0,15
	Zn	0,35
25	Pb	0,15

eingesetzt. Der Analysenrest ist hierbei Unverbranntes und Müllschrott.

30 Eine derartige Müllschlacke wurde gemeinsam mit 10 % CaCl₂ (3,6 % Ca + 6,4 % Cl) einem Schachtofen aufgegeben und mit Sauerstoff-Unterschuß (Gegenstrom) in reduzierte Fahrweise erhitzt. Die Schachtofen-Abgastemperatur lag bei 850° C. Die geröstete, schmelzflüssige Müllschlacke hatte folgende Analyse:

	Komponente	Anteil (%)
5	SiO ₂	54
	CaO	21
	Al ₂ O ₃	10
	Fe ₂ O ₃	4
	MgO	2
10	Na ₂ O	3
	SO ₃	0,5
	TiO ₂	1,5
	Cu	0,08
	Ni	0,02
15	Cr	0,2
	Zn	0,06
	Pb	0,04

Die geröstete Müllschlacke wurde mit 80 % Stahlschlacke folgender Zusammensetzung im flüssigen Zustand gemischt:

	Komponente	Anteil (%)
20	Stahl	24
	SiO ₂	13
	Al ₂ O ₃	1
	CaO	33
	MgO	4
25	FeO	21
	S	0,05
	P	0,5
	Cr	1

Die Mischschlacke setzte sich wie folgt zusammen:

	Komponente	Anteil (%)
5	Stahl	20
	SiO ₂	21
	CaO	31
	Al ₂ O ₃	3
	FeO	18
	MgO	3,5
10	Na ₂ O	0,6
	SO ₃	0,15
	TiO ₂	0,3
	Cu	0,016
	Ni	0,004
15	Cr	0,9

Während des Mischvorganges verdampft Zn und Pb praktisch quantitativ und könnten aus dem Abgas gewonnen werden.

20 Diese Mischschlacke wurde in einem OBM-Konverter über einem turbulenten Eisenbad mittels im Eisenbad gelöstem Kohlenstoff reduziert. Die Reduktionswärme sowie die Abwärmeverluste wurden sehr wirtschaftlich durch teilweises Verbrennen des gebildeten

25 CO im Konverter-Oberteil in der Gasphase dem Prozeß zugeführt.

Die reduzierte Schlacke wies folgende Zusammensetzung auf:

	Komponente	Anteil (%)
30	SiO ₂	35
	CaO	52
	Al ₂ O ₃	5
	MgO	5
35	Na ₂ O	1
	SO ₃	0,25
	TiO ₂	0,5
	Cr	0,03

Die Schwermetalle Cu und Ni konnten in der reduzierten Schlacke mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse nicht mehr nachgewiesen
5 werden (Nachweisgrenze ca. 100 ppm)

Die wassergranulierte Schlacke erwies sich als gut hydraulisch aktive Mischzementkomponente. Für eine erhöhte Mischzement-
Frühfestigkeit wurden ca. 10 % Bauxit (Al_2O_3) in die flüssige
10 Schlackenschmelze zugegeben.

Der erhaltene Regulus (Roheisen) wies folgende Zusammensetzung auf:

15	Komponente	Anteil (%)
	Cu	0,05
	Ni	0,01
	Cr	2,6
20	C	3,8
	Fe	Rest

Das Verfahren wurde hiebei so geführt, daß der Kohlenstoffanteil
25 des Eisenbades immer im Bereich zwischen 3 und 4 Gew.% lag. Das so erhaltene Roheisen stellt einen hochwertigen Einsatzstoff für die Stahlindustrie dar. Alternativ kann durch fraktionierte Reduktion wiederum eine kohlenstofffreie, hochangereicherte Ferro-Chrom-Legierung erhalten werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Abtrennen von Kupfer und Schwermetallen aus Müllverbrennungsrückständen und -schlacken, dadurch gekennzeichnet, daß die Müllverbrennungs- bzw. Pyrolyserückstände und -schlacken gemeinsam mit chlor- bzw. chloridhaltigen Stoffen, wie Rauchgasreinigungsrückständen, CaCl_2 aus der Sodaherstellung, Kochsalz, chlorhaltigen organischen Lösungsmitteln oder Galvanikschlamm unter reduzierenden Bedingungen auf über 650° C erhitzt werden, worauf Cu-Chloride und flüchtige Schwermetallchloride, wie z.B. PbCl_2 oder ZnCl_2 in der Gasphase abgezogen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen zwischen 650° und 1400° C Spülgase, insbesondere heiße Verbrennungsabgase zum Austragen der flüchtigen Chloride, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die flüchtigen Schwermetallchloride enthaltende Gasphase über einen Filter geleitet wird und daß der schwermetallchloridhaltige Filterstaub in Wasser gelöst und/oder mit Fe-Schrott zementiert wird, worauf die Schwermetallchloride extrahiert und/oder die Schwermetalle durch fraktionierte Elektrolyse abgetrennt werden und/oder fraktioniert destilliert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung in einem Schachtofen im Gegenstrom mit Verbrennungsabgasen vorgenommen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die erhitzten festen Rückstände in einer Menge von 10 bis 40 Gew.%, vorzugsweise etwa 20 Gew.%, mit flüssiger Stahlschlacke oder Kalkmergel zu einer Mischschlacke vermischt wird, wobei verbliebene verdampfende Schwermetalle, wie Pb und Zn aus der Gasphase abgetrennt und ggf. in der Mischschlacke gelöste Chloride, wie z.B. CaCl_2 unter Austreiben von Cl_2

oxidiert werden und die Mischschlacke über einem turbulenten Fe-Bad mit einem C-Gehalt zwischen 3 und 4 Gew.% reduziert wird.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das turbulente Fe-Bad einer fraktionierten Reduktion zur Abtrennung von Ferro-Chrom-Legierung unterworfen wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung der Rückstände auf Temperaturen von etwa 850° C in einem Schachtofen oder einem Drehrohrofen vorgenommen wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das bei der Reduktion der Mischschlacke durch den im Fe-Bad gelösten Kohlenstoff gebildete CO zur weiteren Verbrennung und Erhitzung der Mischschlacke bzw. der Rückstände herangezogen wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssigen Mischschlacke Bauxit bzw. Al_2O_3 zugesetzt wird.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung unter subatmosphärischem Druck vorgenommen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

PCT/AT 97/00021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C22B7/04 C22B1/08 C21B3/04 A62D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C22B C21B A62D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 22373 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE) 24 August 1995 see page 5, line 23 - page 7, line 21; claims 5,6; figure 1 ---	1-3
A	GB 2 006 177 A (ESMIL B.V.) 2 May 1979 see page 3 - page 4; claims 1-8 ---	1-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 5, 31 May 1996 & JP 08 024831 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.), 30 January 1996, see abstract ---	3
A	WO 93 12842 A (PHYSICAL SCIENCES INC.) 8 July 1993 see claims 1-3,7,8 ---	1-3
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 1997

Date of mailing of the international search report

15. 05. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bombeke, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

PCT/AT 97/00021

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 387 734 A (HAGENMAIER H. ET AL.) 7 February 1995 see column 6 ---	1-3
A	US 5 405 429 A (ROY T. ET AL.) 11 April 1995 see claims 1-6; figures 1,2 ---	5,6,9
A,P	WO 96 34989 A (HOLDERBANK FINANCIÈRE GLARUS AG) 7 November 1996 see the whole document -----	5,6,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/AT 97/00021

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9522373 A	24-08-95	FR 2716392 A EP 0746384 A	25-08-95 11-12-96
GB 2006177 A	02-05-79	NL 7710901 A AT 374162 B BE 870974 A DE 2842840 A FR 2405305 A US 4317800 A	09-04-79 26-03-84 03-04-79 19-04-79 04-05-79 02-03-82
WO 9312842 A	08-07-93	US 5245120 A AU 3330893 A EP 0618825 A	14-09-93 28-07-93 12-10-94
US 5387734 A	07-02-95	DE 3623492 A DE 3773551 A WO 8800483 A EP 0252521 A JP 6038863 B JP 1500330 T US 5276250 A	21-01-88 14-11-91 28-01-88 13-01-88 25-05-94 09-02-89 04-01-94
US 5405429 A	11-04-95	CH 683676 A CA 2095946 A EP 0572769 A JP 6055155 A	29-04-94 13-11-93 08-12-93 01-03-94
WO 9634989 A	07-11-96	AU 5392696 A ZA 9603234 A	21-11-96 29-07-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: des Aktenzeichens

PCT/AT 97/00021

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C22B7/04 C22B1/08 C21B3/04 A62D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C22B C21B A62D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 22373 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE) 24. August 1995 siehe Seite 5, Zeile 23 - Seite 7, Zeile 21; Ansprüche 5,6; Abbildung 1 ---	1-3
A	GB 2 006 177 A (ESMIL B.V.) 2. Mai 1979 siehe Seite 3 - Seite 4; Ansprüche 1-8 ---	1-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 5, 31. Mai 1996 & JP 08 024831 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.), 30. Januar 1996, siehe Zusammenfassung ---	3
A	WO 93 12842 A (PHYSICAL SCIENCES INC.) 8. Juli 1993 siehe Ansprüche 1-3,7,8 ---	1-3
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. April 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15. 05. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bombeke, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 387 734 A (HAGENMAIER H. ET AL.) 7.Februar 1995 siehe Spalte 6 ---	1-3
A	US 5 405 429 A (ROY T. ET AL.) 11.April 1995 siehe Ansprüche 1-6; Abbildungen 1,2 ---	5,6,9
A,P	WO 96 34989 A (HOLDERBANK FINANCIÈRE GLARUS AG) 7.November 1996 siehe das ganze Dokument -----	5,6,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/AT 97/00021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9522373 A	24-08-95	FR 2716392 A EP 0746384 A	25-08-95 11-12-96
GB 2006177 A	02-05-79	NL 7710901 A AT 374162 B BE 870974 A DE 2842840 A FR 2405305 A US 4317800 A	09-04-79 26-03-84 03-04-79 19-04-79 04-05-79 02-03-82
WO 9312842 A	08-07-93	US 5245120 A AU 3330893 A EP 0618825 A	14-09-93 28-07-93 12-10-94
US 5387734 A	07-02-95	DE 3623492 A DE 3773551 A WO 8800483 A EP 0252521 A JP 6038863 B JP 1500330 T US 5276250 A	21-01-88 14-11-91 28-01-88 13-01-88 25-05-94 09-02-89 04-01-94
US 5405429 A	11-04-95	CH 683676 A CA 2095946 A EP 0572769 A JP 6055155 A	29-04-94 13-11-93 08-12-93 01-03-94
WO 9634989 A	07-11-96	AU 5392696 A ZA 9603234 A	21-11-96 29-07-96